

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/38



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01806150.8

[43] 公开日 2003 年 5 月 7 日

[11] 公开号 CN 1416600A

[22] 申请日 2001.3.6 [21] 申请号 01806150.8

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 7 [33] JP [31] 61483/2000

[32] 2001. 3. 2 [33] JP [31] 58323/2001

[86] 国际申请 PCT/JP01/01747 2001.3.6

[87] 国际公布 WO01/67528 日 2001.9.13

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.6

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府门真市

[72] 发明人 笠松真治 岛村治成 新田芳明

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

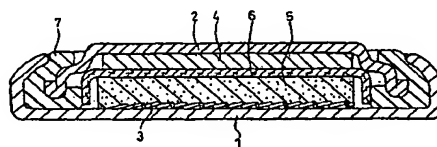
代理人 胡 烨

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称 非水电解质二次电池

[57] 摘要

将含 Si 或 Sn 的复合粒子用于负极时, 为了改善因充放电循环而使粒子微粉化从而导致导电性下降的问题, 使负极材料的中径  $D_a$  与导电材料的中径  $D_c$  之比  $D_c/D_a$  在 0.02 ~ 0.5 的范围内。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

1. 非水电解质二次电池，所述二次电池中的负极包含由具有核粒子与至少覆盖前述核粒子的部分表面的覆盖层的复合粒子形成的可吸收释放锂的负极材料，以及由石墨粒子形成的导电材料，其特征在于，(a)形成前述核粒子的固相 A 由选自硅及锡的至少 1 种元素构成，(b)形成前述覆盖层的固相 B 由选自硅及锡的至少 1 种元素与除硅、锡及碳之外的选自 2 族~14 族元素的至少 1 种元素组成的固溶体或金属互化物构成，(c)前述负极材料的中径  $D_a$  与前述导电材料的中径  $D_c$  之比  $D_c/D_a$  为 0.02~0.5。
2. 如权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，前述固相 A 由锡构成，前述固相 B 由  $Ti_2Sn$  构成。
3. 如权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，前述固相 A 由硅构成，前述固相 B 由  $Ti_2Si$  构成。
4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的非水电解质二次电池，其中，对应于 100 重量份的前述负极材料，含有 5~60 重量份的前述导电材料。
5. 如权利要求 1~4 中任一项所述的非水电解质二次电池，其中，前述负极材料的中径为 0.1~500  $\mu m$ 。

## 非水电解质二次电池

## 5 技术领域

本发明涉及具有高容量、且改善了因循环造成的放电容量下降问题的非水电解质二次电池，特别涉及其负极。

## 背景技术

10 近年，作为移动通信器材以及携带式电子器材等的主要电源使用的锂二次电池拥有高电动势以及高能量密度。

该锂二次电池的负极材料采用可以吸藏释放锂的碳材。但是作为碳材的一种的石墨的理论容量为 372mAh/g, 仅相当于锂金属单体的理论容量的 10%左右。为了进一步提高锂二次电池的容量，必须要开发新型的负极材料。

15 从以上观点出发提出了以下方案，例如，日本专利公开公报平 7-240201 号提出了以有色金属的硅化物作为负极材料，日本专利公开公报平 9-63651 号提出了由含有 4B 族元素与选自 P 及 Sb 的至少 1 种元素的金属互化物制成的具有  $\text{CaF}_2$  型，ZnS 型或  $\text{AlLiSi}$  型的结晶结构的负极材料。

20 此外，日本专利公开公报平 11-86854 号提出了使用含由 Si 或 Sn 等构成的相与 Si 及 Sn 等作为构成元素的一种的金属互化物构成的相的粒子制成的负极材料。

但是，上述至少含 Si 或 Sn 的合金材料的电导性并不高，所以把这些用在电极中时，为了同时提高电极中的电导性，必须并用导电材料。

25 此外，至少含 Si 或 Sn 的合金材料在吸收、释放锂时的体积变化比碳材的体积变化大。即，用于锂二次电池的负极的合金粉末因充放电循环而被破坏，进一步微粉化。如果存在这些微细粉末，则会生成不能参与电化学反应的粒子，从而导致整体电导性的下降。

30 本发明的目的在于解决以上问题，将作为构成元素至少含有硅或锡的合金用于负极以改善该负极的电导性，从而提供充放电循环特性得到了改善的非水电解质二次电池用负极。

### 发明的揭示

本发明涉及非水电解质二次电池，该二次电池中的负极包含由具有核粒子与至少覆盖前述核粒子的部分表面的覆盖层的复合粒子形成的可吸收释放锂的负极材料，以及由石墨粒子形成的导电材料，该二次电池的特征是，(a)形成前述核粒子的固相 A 由选自硅及锡的至少 1 种组成，(b)形成前述覆盖层的固相 B 由选自硅及锡的至少 1 种与除硅、锡及碳之外的选自 2 族~14 族元素的至少 1 种组成的固溶体或金属互化物构成，(c)前述负极材料的中径  $D_a$  与前述导电材料的中径  $D_c$  之比  $D_c/D_a$  为 0.02~0.5。

前述固相 A 由锡构成，前述固相 B 由  $Ti_2Sn$  构成。

10 另外，前述固相 A 由硅构成，前述固相 B 由  $Ti_2Si$  构成。

另外，对应于 100 重量份的前述负极材料，含有 5~60 重量份的前述导电材料。

另外，前述负极材料的中径为 0.1~500  $\mu m$ 。

### 15 对附图的简单说明

图 1 是本发明的实施例中使用的硬币型非水电解质二次电池的纵截面图。

### 实施发明的最佳方式

本发明的非水电解质二次电池的最大特点在于它的负极组成。

20 即，作为本发明的负极中的负极材料(负极活性物质)，本发明者们使用了形成固相 A 的核粒子的表面的至少一部分被固相 B 覆盖的复合粒子，由选自硅及锡的至少 1 种构成前述固相 A，由选自硅及锡的至少 1 种与除硅、锡及碳之外的选自 2 族~14 族元素的至少 1 种组成的固溶体或金属互化物构成前述固相 B。

25 此外，本发明者们经过专心研究后发现，如果使用石墨粒子为导电材料，且前述负极材料的中径  $D_a$  与前述导电材料的中径  $D_c$  之比  $D_c/D_a$  为 0.02~0.5，则能够获得充放电循环特性得到了改善的非水电解质二次电池。

基于以下理由可以断定在上述粒径范围内可以改善充放电循环特性。

30 即，粒径比在上述范围内时，作为负极材料的复合粒子的表面与作为导电材料的石墨粒子的接触面可以设计成多个以增大接触面积。

另外，负极材料的粒子间的空隙等也可由导电材料填充，这样可提高其分

散度，所以负极的电导性变得更好，可得到形成了良好的电导网络的负极。

而且，因为充放电循环而使负极材料粒子微粉化时，由于周围存在的导电材料粒子形成了良好的电导网络，所以可降低对充放电循环特性的影响。

粒径比  $D_c/D_a$  如果不足 0.02，则导电材料粒子与负极材料粒子相比太小，  
5 每单位重量的粒子数变多。

这种情况下，参与负极材料到集电体的电导路线的导电材料粒子数变多，不仅负极材料粒子与导电材料粒子的接触界面增大，导电材料粒子相互间的接触界面也增大，所以电导路线变复杂，不能得到理想的充放电特性。

粒径比  $D_c/D_a$  如果超过 0.5，则导电材料与负极材料的核粒子的接触面积  
10 变小，不能得到足够的集电性，所以不理想。

负极材料与导电材料的中径可由湿式激光粒度分布测定法测定。

本发明中使用的正极以及负极是在集电体的表面涂布通过电化学方法能够可逆地吸收、释放锂的正极材料或负极材料中包含导电材料和粘合剂等的合剂层而制成的。

15 如上所述，本发明使用的负极材料由固相 A 制成的核粒子的周围的全部或一部分被固相 B 覆盖的复合粒子形成，前述固相 A 由选自硅及锡的至少 1 种构成，前述固相 B 由选自 2 族~14 族元素(除硅、锡及碳)的至少 1 种与选自硅及锡的至少 1 种形成的固溶体或金属互化物构成。

表 1 所示为固相 A 与固相 B 的理想组合。

20

表 1

固相 A	固相 B
Sn	Ti <sub>2</sub> Sn、Mg <sub>2</sub> Sn、FeSn <sub>2</sub> 、MoSn <sub>2</sub> 、Zn-Sn 固溶体、Cd-Sn 固溶体、In-Sn 固溶体、Pb-Sn 固溶体
Si	Mg <sub>2</sub> Si、CoSi <sub>2</sub> 、NiSi <sub>2</sub> 、Zn-Si 固溶体、Al-Si 固溶体、Sn-Si 固溶体、TiSi <sub>2</sub>

以下，对作为本发明的负极材料的复合粒子的制造方法进行说明。

25 本发明的复合粒子由固溶体或金属互化物构成。使按规定比例混合构成元素而得到的混合物在高温下熔融，熔融物用干式喷雾法、辊式急冷法或回转电极等方法急冷处理使其凝固，就可得到上述复合粒子。另外，可根据需要通

过粉碎及分级等方法来调整粒径。

另外,根据需要,通过在比金属状态图中按其粒子的构成元素比例的固相线温度低的温度中进行热处理的方法可以制得理想的固溶体或金属互化物的组织。

- 5 该方法通过急冷及凝固熔融物,使析出的固相 B 覆盖固相 A 组成的核的周围的全部或一部分,从而得到本发明的负极材料。

通过随后的热处理可以提高固相 A 及固相 B 的均一性,但是不经过热处理也可以得到本发明的负极材料。另外,急冷以及凝固并不限于上述方法。

- 10 另外,在固相 A 制成的粉末的表面附着由除去了固相 A 的构成元素的固相 B 的构成元素形成的层(前体层)后,通过在比金属状态图中按其粒子构成元素比例的固相线温度低的温度中进行热处理也可以得到本发明的负极材料。

利用该热处理使固相 A 的构成元素扩散到前体层中,前述前体层的组成发生变化成为固相 B。

附着前述前体层的方法有电镀法或机械熔合法等。

- 15 机械熔合法不用热处理也可以得到本发明的复合粒子。

附着的方法也不局限于上述方法。

以下,对其他负极材料的制造方法进行说明。

- 20 使用固相 A 的构成元素与除去了固相 A 的构成元素的固相 B 的构成元素的组合或把上述组合元素用电弧熔炼法得到的坯料作为起始原料,通过使用了阿特赖特粉碎机(Atrita mill)、球磨机、行星球磨机或冲击球磨机等的机械熔合法或机械磨轮法等机械磨碎的方法,也可以得到本发明的复合粒子。

另外,作为使锡明确存在的条件,所用的理想的反应氛围气是含有氮气的氛围气,例如,使用氮气占气体体积的 50%以上的反应氛围气。

- 25 本发明中使用的导电材料是石墨粒子。石墨有高电导性,可以弥补上述负极材料的电导性,并且对非水电解质的润湿性也比较高,可以提高锂离子的传导性。构成石墨粒子的石墨有天然石墨(鳞片状石墨等),人造石墨以及膨胀石墨等石墨。

其中,通过广角 X 射线衍射算出的碳层间距离  $d_{002}$  为 0.335~0.339nm 的石墨具备优良的电导性。

- 30 另外,这些导电材料可以单独使用,也可以混合 2 种以上混合使用。石墨材料与其他导电性材料并用也可以。

对应于 100 重量份的负极材料, 导电材料的含量较好为 5~60 重量份。如果低于 5 重量, 则不能确保充分的电导性。如果高于 60 重量份, 则添加了多余的导电材料, 电极容量下降比较大, 不利于实际使用。对应于 100 重量份的负极材料, 导电材料的含量较好为 5~60 重量份, 最好为 10~50 重量份。

- 5 负极材料的中径较好为  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 。负极材料的中径如果不足  $0.1 \mu\text{m}$ , 则在负极材料的表面积变大、表面氧化物的生成量增大的同时, 负极材料自身的电导性下降, 所以不理想。如果超过  $500 \mu\text{m}$ , 则赋予负极材料的粒子较高的电导性, 这样就不能充分发挥导电材料提高电导性的作用。

较好的是  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ , 最好是  $0.5 \sim 45 \mu\text{m}$ 。

- 10 本发明所用的负极粘合剂可以使用热塑性树脂和热固性树脂中的任何一种。本发明所用的理想的粘合剂包括丁苯橡胶、聚偏二氟乙烯、乙烯-丙烯酸共聚体或前述材料的 ( $\text{Na}^+$ ) 离子交联体、乙烯-甲基丙烯酸共聚体或前述材料的 ( $\text{Na}^+$ ) 离子交联体、乙烯-丙烯酸甲酯共聚体或前述材料的 ( $\text{Na}^+$ ) 离子交联体、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚体或前述材料的 ( $\text{Na}^+$ ) 离子交联体等。

- 15 本发明中使用的负极用集电体只要是在组成后的电池中不引起化学变化的电导体即可, 对其没有特别的限制。组成负极用集电体的材料有不锈钢、镍、铜、钛、碳以及导电性树脂等, 除此之外还有铜或不锈钢的表面用碳、镍或钛处理而获得的材料。特别好的是铜以及铜合金。

这些材料的表面可被氧化。

- 20 另外, 通过表面处理使集电体表面凸凹不平也可以。

负极用集电体的形状可以采用薄片、薄膜形、薄板形、网状物、冲孔状、板条体、多孔体、发泡体、纤维束成形体等。对其厚度没有特别的限制, 通常为  $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 。

- 25 本发明的非水电解质二次电池由非水电解质、可以吸收释放锂的正极以及上述负极构成。

本发明的非水电解质二次电池中使用的正极是在集电体的表面涂上包含通过电化学反应能够可逆地吸收释放锂离子的正极材料、导电材料及粘合剂等的合剂而制得的。

- 30 本发明中的正极材料可以用含有锂或不含锂的化合物, 例如,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (M 为选自 Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb 及 B

的至少1种,  $x=0\sim 1.2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $z=2.0\sim 2.3$ )等。

上述  $x$  为开始充放电之前的值, 随充放电而增减。但是, 也可以采用过渡金属硫属化物、钒氧化物及其锂化合物、铌氧化物及其锂化合物、使用了有机导电性物质的共轭聚合物、谢布赖尔(Chevrel)相化合物等其他正极材料。此外, 还可以多种正极材料混合使用。

对正极活性物质粒子的平均粒径没有特别的限定, 较好是  $1\sim 30\mu\text{m}$ 。

本发明中使用的正极用导电材料只要是在所用的正极材料的充放电电位不会引起化学变化的电导性材料即可, 对其没有特别的限定。例如, 可以单独或任意组合使用天然石墨(鳞片状石墨等)及人造石墨等石墨, 乙炔黑、炉黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑及热炭黑等炭黑, 碳纤维、金属纤维等导电性纤维, 氟化碳、铝等金属粉末, 氧化锌、钛酸钾等导电性晶须类, 氧化钛等导电性金属氧化物或聚亚苯等有机导电材料等。

其中, 特别好的是人造石墨和乙炔黑。

对导电材料的添加量没有特别的限定, 较好的是对应于正极材料为  $1\sim 50$  重量%, 更好的是  $1\sim 30$  重量%。如果是碳或石墨, 则最好是  $2\sim 15$  重量%。

本发明的正极用粘合剂可以用热塑性树脂或热固性树脂中的任何1种。本发明使用的较好的粘合剂为聚偏二氟乙烯(PVDF), 聚四氟乙烯(PTFE)。

本发明的正极用集电体只要是在使用的正极材料的充放电电位范围内不会引起化学变化的电导体即可, 对其无特别限定。构成正极用集电体的材料可以使用不锈钢、铝、钛、碳、导电性树脂等, 除此之外还有对铝或不锈钢的表面用碳或钛进行处理而获得的材料。

特别好的是铝或铝合金。

可以对这些材料的表面进行氧化。另外, 可以通过表面处理使集电体表面凹凸不平。

集电体的形状可以采用薄片、薄膜形、薄板形、网状物、冲孔状、板条体、多孔体、发泡体、纤维束、非纺造物成形体等。对其厚度没有特别的限定, 通常为  $1\sim 500\mu\text{m}$ 。

电极合剂中除了导电材料及粘合剂之外, 还可以含有填充料、分散剂、离子导体、增压剂及其他各种添加剂。

填充料只要是在组成的电池中不引起化学变化的纤维状材料即可, 对其没有特别的限定。通常采用聚丙烯、聚乙烯等烯烃类聚合物, 玻璃、碳等纤维。



对填充料的添加量没有特别的限定，较好的是对应于电极合剂为 0~30 重量%。

本发明的负极板与正极板的组成最好是至少在正极合剂面的对面存在负极合剂面。

本发明中使用的非水电解质由溶剂与溶于该溶剂的锂盐构成。非水溶剂包  
5 括碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸亚乙烯酯(VC)  
等环状碳酸酯，碳酸二甲基酯(DMC)、碳酸二乙基酯(DEC)、碳酸乙基甲基酯  
(EMC)、碳酸二丙基酯(DPC)等链状碳酸酯，甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、  
丙酸乙酯等脂肪族羧酸酯， $\gamma$ -丁内酯等 $\gamma$ -内酯，1,2-二甲氧基乙烷(DME)、  
1,2-二乙氧基乙烷(DEE)、乙氧基甲氧基乙烷(EME)等链状醚，四氢呋喃、2-  
10 甲基四氢呋喃等环状醚等有机溶剂，这些溶剂可以单独使用，也可以任意组合  
使用。

其中，特别好的是环状碳酸酯与链状碳酸酯的混合溶剂或环状碳酸酯、链  
状碳酸酯与脂肪族羧酸酯的混合溶剂。

溶在这些溶剂的锂盐包括  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、  
15  $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低  
级脂肪族羧酸锂、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、氯硼烷锂、四苯基硼酸锂、二酰亚胺等，  
上述锂盐可以单独使用也可以任意组合使用。最好含有  $\text{LiPF}_6$ 。

本发明中，特别好的非水电解质是至少含碳酸亚乙酯与碳酸乙基甲基酯、  
且含有作为支持盐的  $\text{LiPF}_6$  的电解液。

20 对这些电解质在电池内的添加量没有特别的限定，可以根据正极材料或负  
极材料的量或电池的规格添加必要的量。

对于支持电解质在非水溶剂的溶解量也没有特别的限定，比较理想的是  
0.2~2mol/l，最好是 0.5~1.5mol/l。

另外，除电解液外也可以使用下列的固体电解质。固体电解质分为无机固  
25 体电解质与有机固体电解质。无机固体电解质一般为 Li 的氮化物、卤化物、  
含氧酸盐等。

其中，特别好的是  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、  
 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、硫化磷化合物等。

有机固体电解质包括聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚磷腈、聚氮丙啶、聚硫  
30 乙烯、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯、其衍生物、混合物、复合体等  
聚合物材料。

并且,以改善放电容量或充放电特性为目的,还可在电解质中添加其他化合物。例如,添加三亚乙基磷化物、三乙醇胺、环状醚、乙二胺、n-雨雾淞、吡啶、六磷酸三酰胺、硝基苯衍生物、冠醚、季铵盐、乙二醇二烷基醚等。

5 本发明中使用的隔膜是具有较大的离子透过率、规定的机械强度及绝缘性的微多孔薄膜。另外,最好具有在一定温度以上孔可堵住、电阻可得到提高的功能。从耐有机溶剂性及疏水性的观点来看,可以单独或组合使用聚丙烯及聚乙烯等烯烃类聚合物,或可以使用由玻璃纤维制得的薄板、非织造布或是织造布。

隔膜的孔径最好不使从电极片脱离的正负极材料、粘合剂、导电材料通过。  
10 例如,比较好的是  $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 。

隔膜的厚度一般为  $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 。

另外,空隙率由电子或离子的透过性或膜压决定,较好为  $30 \sim 80\%$ 。

使正极合剂、负极合剂中含有聚合物材料中吸收保持了由溶剂与溶于其中的锂盐组成的有机电解液而形成的物质,进而使吸收保持了有机电解液的聚合物组成的多孔性隔膜与正极、负极一体化构成电池。该聚合物材料只要能吸收  
15 保持有机电解液即可,特别好的是偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物。

电池的形狀可以采用硬币型、钮扣型、薄板型、层叠型、圆柱型、扁平型、方型、电动汽车等中使用的大型电池等中的任何1种。

本发明的非水电解质二次电池可以用于便携式信息终端机、便携式电子器材、家用小型贮电装置、二轮汽车、电动汽车、混合型电动汽车等中,但并不  
20 仅限于此。

以下,通过实施例将更具体地说明本发明,但是本发明并不局限于这些实施例。

## 25 实施例 1

首先,制造负极材料。

把构成负极材料的硅及镍的粉末或块状物按元素比例  $\text{Si:Ni}=69:31$  加入到熔解槽中,在  $1415^\circ\text{C}$  下熔解,把得到的熔解物用辊式急冷法进行急冷处理使其凝固而得到凝固物。

30 然后,在比固相线温度  $993^\circ\text{C}$  低  $10 \sim 50^\circ\text{C}$  的温度下和惰性气体条件下,对该凝固物进行 20 小时的热处理。

把热处理后的凝固物用球磨机粉碎，用筛子分级而得到固相 A 为 Si、固相 B 为  $\text{NiSi}_2$  的负极材料。用显微镜观察该负极材料可以确认，Si 粒子的周围的全部或一部分被  $\text{NiSi}_2$  覆盖。

然后，制作图 1 所示 R2016 (直径 20.0mm、高度 1.6mm) 规格的硬币型非水电解质二次电池。

在图 1 中，不锈钢钢板制的电池外壳 1 及盖子 2 之间通过聚丙烯制垫片 7 密封。负极材料成形极 5 与在电池外壳 1 的内底面焊接的不锈钢制网眼钢板集电体 3 连为一体。

盖子 2 的内表面压接有圆盘状金属锂极 4。负极材料成形极 5 与金属锂极 4 之间用微孔性聚丙烯膜制成的隔膜 6 隔离。极间、负极材料成形极 5 及隔膜 6 内注入了有机电解液。

将作为负极材料的上述 Si 与  $\text{NiSi}_2$  制成的复合粒子 (中径  $17\mu\text{m}$  或  $55\mu\text{m}$ )、作为导电材料的具有表 2 所示的中径的石墨材料及作为粘合剂的聚偏二氟乙烯按重量比 85: 10: 5 的比例混合，获得合剂，使该合剂与集电体 3 一体成形可制得负极材料成形极 5。

使在电池外壳 1 内成形的负极材料成形极 5 在  $80^\circ\text{C}$  充分减压干燥后，装配成硬币型非水电解质二次电池 A~O。

所用有机电解液是在碳酸亚乙酯 (EC) 与碳酸二乙酯 (DEC) 等体积混合的溶剂中溶解了  $1\text{mol/l}$  作为电解质溶质的六氟化磷酸锂的溶液。

对上述硬币型非水电解质二次电池 A~O 进行了充放电循环试验。具体地讲，充电以及放电在电流密度  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$  的额定电流中进行，先充电到 0V，然后放电到 3V。在该条件下反复进行了充放电。充放电在  $20^\circ\text{C}$  的恒温槽中进行。

充放电循环进行了 50 次，把第 50 次的放电容量与第 1 次的放电容量之比作为容量维持率进行计算。上述充放电与实际电池的充放电一致，即，把负极材料 (复合粒子) 吸收锂的反应当作充电，放出锂的反应当作放电。

结果见表 2。

表 2

电池 No.	Si/NiSi <sub>2</sub> 复合粒 子的中径(μm)	石墨粒子的 中径(μm)	容量维持率 (%)
A1	17	0.2	73
B1	17	0.4	95
C1	17	0.8	92
D1	17	1.2	91
E1	17	2	88
F1	17	4	86
G1	17	8	82
H1	17	12	71
I1	55	0.8	73
J1	55	1.2	96
K1	55	2	94
L1	55	4	91
M1	55	12	87
N1	55	20	84
O1	55	23	76

## 实施例 2

本实施例中，负极材料使用了固相 A 为 Sn，固相 B 为 Mg<sub>2</sub>Sn 的复合粒子。

- 5 制造该负极材料时，除了溶解在 777℃ 进行以及热处理在比 204℃ 低 10~50℃ 的温度下进行以外，其他操作都与实施例 1 相同。

并且，除了使用该负极材料以外，其他操作都与实施例 1 相同制作了硬币型非水电解质二次电池，并进行了与实施例 1 同样的试验。现将其结果列在表 3 中。

表 3

电池 No.	Sn/Mg <sub>2</sub> Sn 复合粒 子的中径(μm)	石墨粒子的 中径(μm)	容量维持率 (%)
A2	18	0.2	71
B2	18	0.4	93
C2	18	0.8	93
D2	18	1.2	89
E2	18	2	87
F2	18	4	84
G2	18	8	83
H2	18	12	70
I2	41	0.8	76
J2	41	1.2	95
K2	41	2	93
L2	41	4	90
M2	41	12	87
N2	41	20	85
O2	41	23	73

### 实施例 3

本实施例中采用以下的方法合成了合金。

- 5 在加入 1.5 kg 的不锈钢钢球(直径 15mm)的阿特赖特粉碎机(Atrita mill)(容量 1000ml)中按对应于 Ti<sub>2</sub>Sn 组成的比例加入含各种金属(全部粒径在 45 μm 以下)的混合粉末。

本实施例中使用的阿特赖特粉碎机(Atrita mill)是立式旋转型,最上部有可以设定任意的反应氛围气(气体以及压力)的阀结构。加入的混合粉末量为  
10 200g。

钢球以及原料粉末占了阿特赖特粉碎机(Atrita mill)内部约 2/3 的体积。

- 本实施例的合成氛围气为氮气,压力为 1.1atm。在上述反应氛围气下通过在 800rpm 的固定转数下进行 1 小时的磨碎处理制得合金。合成操作后得到  
15 了粒子的平均粒径约为 10 μm 的粉末。

对上记粒子进行了X射线衍射分析的结果表明,全部粒子具有显示宽阔的波峰的低结晶或非结晶结构。

- 另外,用透射电子显微镜进行粒子观察的结果确认了粒子内存在金属锡,确认了该粒子是含有由Sn组成的固相A与由 $Ti_2Sn$ 组成的固相B和TiN等的复合粒子。

除了使用该负极材料之外,其他都与实施例1相同,制得硬币型非水电解质二次电池,并进行了与实施例1同样的试验。其结果列在了表4之中。

表 4

电池 No.	Sn/ $Ti_2Sn$ 复合粒 子的中径( $\mu m$ )	石墨粒子的 中径( $\mu m$ )	容量维持率 (%)
A3	17	0.1	74
B3	17	0.4	93
C3	17	0.8	94
D3	17	1.2	89
E3	17	2	87
F3	17	4	83
G3	17	8	70
H3	17	12	63

#### 10 实施例 4

本实施例中采用以下的方法合成了合金。

在加入2kg的不锈钢钢球(直径6mm)的阿特赖特粉碎机(Atrita mill)(容量1000ml)中按对应于 $TiSi_2$ 组成的比例加入含各种金属(Ti粉末、Si粉末、全部粒径在 $150\mu m$ 以下)的混合粉末。

- 15 本实施例中使用的阿特赖特粉碎机(Atrita mill)是卧式旋转型,最上部有可以设定任意的反应氛围气(气体以及压力)的阀结构。加入的混合粉末量为80g。

钢球以及原料粉末占了阿特赖特粉碎机(Atrita mill)内部约 $2/3$ 的体积。

- 20 使用其他合成磨机,例如,立式的阿特赖特粉碎机(Atrita mill)、球磨机、振动球磨机、行星球磨机、棒磨机、Aquamizer(商品名,细川微米株式会社制)、以及使用了这些机器的装置同样也可以合成合金。

本实施例中的合成在 1atm 的氩氛围气下进行。在上述氛围气下通过在 1000 rpm 的固定转数下磨碎 15 小时而制成合金。合成操作后得到了粒子的平均粒径约为  $17\mu\text{m}$  的粉末。

5 对 5 上记粒子进行 X 射线衍射分析的结果表明全部粒子具有显示宽阔的波峰的低结晶或非结晶结构。

另外, 用透射电子显微镜进行粒子观察的结果确认了粒子内存在金属硅, 确认了该粒子是含有由 Si 组成的固相 A 与由  $\text{Ti}_2\text{Si}$  组成的固相 B 的复合粒子。

除了使用该负极材料之外, 其他操作都与实施例 1 相同, 制得硬币型非水电解质二次电池, 并进行了与实施例 1 同样的试验。其结果列在了表 5 之中。

10

表 5

电池 No.	Si/TiSi <sub>2</sub> 复合粒 子的中径( $\mu\text{m}$ )	石墨粒子的 中径( $\mu\text{m}$ )	容量维持率 (%)
A4	17	0.1	70
B4	17	0.4	96
C4	17	0.8	90
D4	17	1.2	86
E4	17	2	86
F4	17	4	84
G4	17	8	65
H4	17	12	60

15 从以上结果可知, 粒径比为 0.02~0.05 时, 即, 电池 B1~G1、B2~G2、J1~N1、J2~N2、A3~B3 及 A4~B4 的容量率较高, 循环特性较好。对应于此, 电池 H1、H2、O1、O2、C3~H3 以及 C4~H4 没有最适合的电导网络, 这是降低充放电效率的主要原因。

另外, 电池 A1、A2、I1 以及 I2 因为粒径比太小, 所以电阻变小, 循环特性降低。

20 还有, 在实施例 3 以及实施例 4 中使用了平均粒径为  $17\mu\text{m}$  的负极材料, 并进行了研究, 如果使用平均粒径  $0.1\sim 10\mu\text{m}$  的同样组成的微粉材料也得到同样的效果。

还有，本实施例中对硬币型电池进行了试验，如果是圆柱型电池或使用了聚合物电解质的层叠型电池也可得到同样的效果。

#### 产业上利用的可能性

- 5 如上所述，本发明可提供改善了因循环造成的放电容量下降问题的非水电解质二次电池。



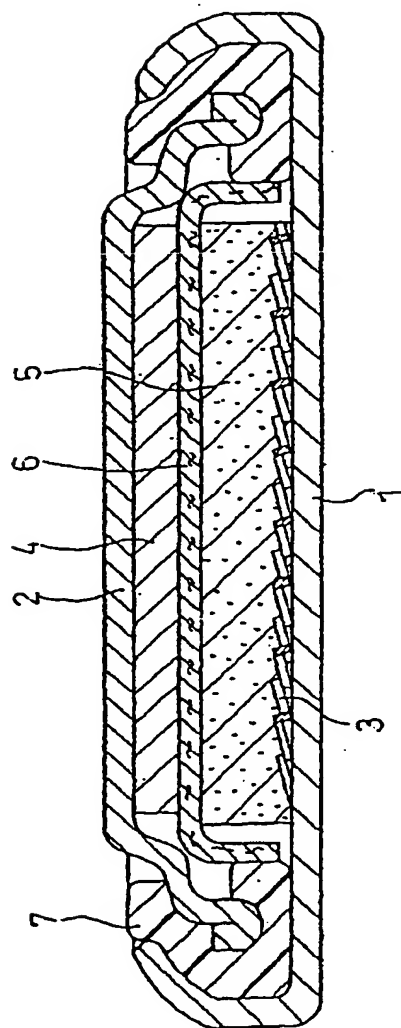


图 1